





METHOD OF FORMING METAL* METAL OXIDE OR METAL CARBIDE LAYER ON POLYOLEFIN

Patent number: JP56065029
Publication date: 1981-06-02
Inventor: BOI KORUNIRUSU; GERUTO REEBERUKU; BERA TEIHANII; YURUGEN BUEEBAA
Applicant: RUHRCHEMIE AG
Classification:
- international: C08J7/04; C23C11/02; C23C11/08
- european: C23C16/16; C23C16/18; C23C16/32; C23C16/40; C23C16/40H; C23C16/40J; C23C16/40N
Application number: JP19800140705 19801009
Priority number(s): DE19792941896 19791017

Also published as:

 EP0027625 (A)
 ES8106020 (A)
 DE2941896 (A)
 EP0027625 (B)

Report a data error he

Abstract not available for JP56065029

Abstract of corresponding document: **EP0027625**

1. A method for producing layers of metals, metal oxides or metal carbides on polyolefins, characterised in that thermally decomposable metal compounds present in the gas phase are brought into contact with the surface of the polyolefin heated at or above the decomposition temperature of the metal compound, in the presence of a gaseous carrier and/or reactant or reactant mixture.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-5424

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)2月3日

C 08 J 7/04
C 23 C 16/16
16/187446-4F
6554-4K
6554-4K

発明の数 1 (全 5 頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィン上に金属、金属酸化物又は金属炭化物からなる層を設ける方法

審 判 昭61-11707

⑯ 特 願 昭55-140705

⑰ 公 開 昭56-65029

⑱ 出 願 昭55(1980)10月9日

⑲ 昭56(1981)6月2日

優先権主張 ⑳ 1979年10月17日㉑ 西ドイツ(DE)㉒ P2941896.0

㉓ 発 明 者 ボイ・コルニルス ドイツ連邦共和国デインスラーケン・フリートリヒ・エーベルト・シュトラッセ45

㉔ 発 明 者 ゲルト・レーベルク ドイツ連邦共和国ハミンケルン1ハウプトシュトラッセ9

㉕ 発 明 者 ベラ・テイハニイ ドイツ連邦共和国オーバーハウゼン1アルントシュトラッセ87

㉖ 発 明 者 ユルゲン・ヴェーバー ドイツ連邦共和国オーバーハウゼン13ブンゼンシュトラッセ17

㉗ 出 願 人 ルールヒエミー・アク ドイツ連邦共和国オーベルハウゼン・ホルテン・ブルフシチエンゲゼルシャフト ユトラッセ 219

㉘ 復 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄

審判の合議体 審判長 川島 利和 審判官 土屋 喜郎 審判官 小林 正巳

㉙ 参 考 文 献 特開 昭53-26238(JP, A)

1

2

㉚ 特許請求の範囲

1 ポリオレフィン上に金属、金属酸化物又は金属炭化物からなる層を設ける方法において、ガス相中に存在する金属アルキル、一アリアル、一アラルキル、一カルボニル又は類似の低級カルボン酸の塩である容易に熱分解可能な金属化合物を、該金属化合物の分解温度に又はそれ以上に加熱されたポリオレフィンの表面と、不活性又は活性キャリアーガス又はそれらのキャリアーガス混合物の存在下で接触させ、容易に分解可能な金属化合物を負荷するキャリアーガスのガス速度が1cm/Sec.~2m/sec.であることを特徴とする、ポリオレフィン上に金属、金属化合物又は金属炭化物からなる層を設ける方法。

2 金属化合物として、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、銅又は銀の容易に熱分解可能な化合物を使用する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 不活性又は又は活性キャリアーガス又はそれらのキャリアーガス混合物として窒素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、希ガス、アンモニア、酸素、有機溶剤の蒸気又は水蒸気及びこれらの混合物を使用する、特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

4 被覆するために使用されるポリオレフィンがポリエチレン、殊に超高分子ポリエチレン又はポリプロピレンである、特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項記載の方法。

5 被覆すべきポリオレフィンが共重合体である、特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項記載の方法。

6 被覆すべきポリオレフィンの表面が被覆工程の間50℃~300℃の温度を有する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

7 温度は130℃~250℃である、特許請求の範囲第6項記載の方法。

8 ポリオレフィンの被覆を、押出成形、射出成

3

形、プレス成形によつて熱加工する間又はその直後でそれを金属化合物の分解温度以下に冷却する前に実施する、特許請求の範囲第1項から第7項までのいずれか1項記載の方法。

9 キャリヤーガスとの混合物中での容易に分解可能な金属化合物の分圧は0.010~1.00バールである、特許請求の範囲第1項から第8項までのいずれか1項記載の方法。

10 容易に分解可能な金属化合物を負荷するキャリヤーガスを循環して導く、特許請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は少なくとも1つの揮発性で容易に熱分解可能な金属化合物を、不活性又は活性キャリヤーガス又はそれらのキャリヤーガス混合物から熱いポリオレフィン基体上で分解することによつてポリオレフィン上に被膜を設ける方法に関する。

適当な溶液の噴霧、真空中での金属蒸気による蒸着及びプラスチックめつきによつて金属被膜をプラスチック表面上に設けることは公知である(例えば、Römpp著、“Chemie Lexikon” 第7版、1974年; “Kunststoff — metallisierung”, No. 1902 及び H. Dominingshaus 著、“Kunststoffe II”; “Aufarbeiten, oberflächen veredeln, Um — formen”; VDI — Taschenbücher” T8、1969年、参照)。

しかしながら、これらの方法は、プラスチック、殊にポリオレフィンを被覆する際に著しい欠点を有する。

噴霧法によれば例えば、銀塩溶液及び還元剤を噴霧することによつてプラスチック表面上に銀被覆が得られる。この場合、光沢のある銀鏡が生じるが、しかしこの銀鏡は一般に不均一な層厚及び不十分な付着強さを有する。金属被膜の一部は、すでに弱い機械的応力で平らな薄板の形に剝離し得る。

プラスチック上の金属被膜は、現在主に高度真空蒸着法により得られる。しかし、 10^{-3} ~ 10^{-5} ミリバールの高度真空中で作業することは、複雑な技術を伴う高価な装置を必要とし、これによつてこのように被覆されたプラスチック部材の使用範囲は、経済的理由から特殊な分野にのみ限定される。更に蒸発し難い金属、例えばタングステンでの被覆は、電子ビームヒータを用いた場合に可能

4

であるにすぎない (Kirk — Othmer 著、“Encyclopedia of chemical technology”, 第2版、1967年、第13巻、第249~284頁、参照)。この方法の別の欠点を、表面の煩雑な数回の前処理によつて阻止することは試みられている (Hoechst AG 社の社内誌 Hostalen PP “Metallisieren im Hochvacuum” 参照)。

更に、ポリオレフィンは、プラスチックめつき法により被覆することができ、この場合にはあらかじめ表面を導電性にしなければならない。この技術には、主としてABS—グラフト共重合体に使用される。

更に、容易に分解可能な金属化合物を熱い金属表面上で熱分解することによつて金属薄板を被覆することも公知である。この方法は、高い熱負荷能を有するプラスチック、例えばポリエステル、PTFE及びABS—重合体にも転用されたが、ポリオレフィンには転用されない。

ポリオレフィンの比較的低い微結晶融点、方法の実施後に得られるポリオレフィン上の金属層の不十分な付着強さ及び真空室中でのグロー放電もしくは処理によるプラスチック表面の必要な前処理のために、ポリオレフィンの被覆は、工業的かつ経済的に不満足なものであることが判明した。

金属化プラスチック製品、殊にシート (ポリエステル、ポリアミド、PTFE) の需要が急激に高まり、ソーラー工業において被覆ポリオレフィンを梱包及び絶縁目的のため、コンデンサーならびに管内面又は一外面の被覆、他の押出品及び成形品の被覆ために使用することが有利であるとしても、金属化ポリオレフィンの使用は停滞気味である。

従つて、前記欠点を回避する、ポリオレフィン上に金属又は金属化合物からなる強固に付着する層を製造する広範に使用しうる方法を開発するという課題が設定された。

意外なことにこの課題は、ポリオレフィン上に金属、金属酸化物又は金属炭化物からなる層を設けるために、ガス相中に存在する金属アルキル、—アリアル、—アラルキル、—カルボニル又は類似の低級カルボン酸の塩である容易に熱分解可能な金属化合物を、該金属化合物の分解温度に又はそれ以上に加熱されたポリオレフィンの表面と、不活性又は活性キャリヤーガス又はそれらのキャ

リヤーガス混合物の存在下で接触させ、容易に分解可能な金属化合物を負荷するキャリアー物質のガス速度が $1 \text{ cm/sec.} \sim 2 \text{ m/sec.}$ である方法によつて解決される。

本発明方法は、ポリオレフィンの表面を前処理することなしに、ポリオレフィンに強固に付着する金属一、金属酸化物一又は金属炭化物層を設けることを可能ならしめる。

ポリオレフィン上の層の組成は、ガス相中に存在する熱分解可能な金属化合物の種類ならびに不活性又は活性キャリアーガス又はそれらのキャリアーガス混合物に依存する。

被覆するためには、ポリオレフィンを $50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、有利に $130^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の温度に加熱する。選択される温度は、ポリオレフィンの熱安定性及び金属化合物の分解温度に依存する。更に、どの種類の被覆（金属、金属酸化物又は金属炭化物）を形成しようとするかということも重要である。

本発明方法による被覆に適当なポリオレフィン、殊に高密度及び低密度のポリエチレン、粘度測定法で測定された分子量1000000以上を有する高分子ポリエチレン、例えばブテン、ヘキセン、酢酸ビニルとのエチレンの共重合体、ポリプロピレン及びプロピレンの共重合体又はポリイソブチレンである。

本発明方法は、多種多様な金属の層を製造するために使用することができる。例としては次のものが挙げられる：バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、銅又は銀。これらの金属は、容易に熱分解可能な化合物の形で使用される。この化合物には、金属カルボニル、有機金属化合物例えば金属アルキル、一アリアル、一アラルキル、一シクロペンタジエニル及び一アレンが所属する。分解可能な化合物には、さらになおアセチルアセトナート及び6個までの炭素原子を有する低級カルボン酸の塩が数えられる。本発明方法の範囲内で使用することができる金属化合物の例は、次のとおりである（括弧内の温度の記載は分解温度を表わす）：

シクロヘプタトリエン—クロム—トリカルボニル

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($128^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$)

モリブデンヘキサカルボニル

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ ($150^\circ\text{C} \sim 151^\circ\text{C}$)

タングステンヘキサカルボニル

$\text{W}(\text{CO})_6$ ($\text{約} 170^\circ\text{C}$)

コバルト(II)—2—メチルブチラート

$\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2$ ($\text{約} 170^\circ\text{C}$)

シクロペンタジエニル—鉄—ジカルボニル—ヨージド

$\text{C}_5\text{H}_5\text{—Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ ($\text{約} 119^\circ\text{C}$)

フェニル銅(I)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ (80°C)

スクシニローペンタカルボニル—マンガン

$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{COCH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ ($97^\circ\text{C} \sim 98^\circ\text{C}$)

トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム

カルボニル—水素

$\text{RhH}(\text{CO})(\text{Rh}_3\text{P})_3$ (138°C)

シクロペンタジエニル—トリフェニルホスフィン—メチル—ニッケル

$\text{NiC}_5\text{H}_5(\text{Ph}_3\text{P})\text{Me}$ ($115^\circ\text{C} \sim 118^\circ\text{C}$)

バナジウムヘキサカルボニル

$\text{V}(\text{CO})_6$ ($60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$)

新規作業法の重要な特徴は、熱分解可能な金属化合物をキャリアーガスと一緒に使用することである。このキャリアーガスは、選択された反応条件下で不活性であつてもよい、すなわちこれは金属化合物ともポリオレフィンとも反応しない。しかし、例えば金属化合物と反応しかつ一定の物質組成の金属層を生じするようなキャリアーガスを意識的に使用することもできる。キャリアーガスの例は、窒素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、希ガス、アンモニア、酸素、有機溶剤の蒸気及び水蒸気である。キャリアーガスは、唯一つの物質からなることができるが、空気のような物質混合物を使用することもできる。

金属層を製造するためには、有利にアルキル—及び／又はアリアル基以外になお他の配位子を含有する金属アルキル、金属アリアル又は金属化合物を熱分解可能な金属化合物として使用し、かつキャリアーガスとして不活性物質を使用する。金属炭化物を含有する層は、有利に金属カルボニルから形成される。金属酸化物層は、多種多様な分解可能な金属化合物から、キャリアーガスとして酸素又は酸素含有ガス混合物を使用することにより得られる。

本発明方法によりポリオレフィン上に設けられた層の付着強さ及び性質は、2つの限界条件によつて定められるガス相中での金属化合物の分圧に著しく左右される。一方で、分圧は、金属が微細な付着性の形で分離することを保証するためにできるだけ小さくしなければならない。他方で、分離速度は、被覆が経済的に妥当な時間で行なわれかつポリオレフィンの不必要な熱負荷が阻止される程度に大きくあるべきである。1~500ミリバール、有利に1~100ミリバールの分圧が殊に有利であることが立証された。

更に、ポリオレフィン上に設けられた層の構造は、分解温度及びガス流の速度を変えることによつて調節することができる。ガス流の速度が小さい場合、金属被膜は、殊に長い被覆装置において有利に入口側に面した被覆すべき工作物の部分に形成され、出口付近に存在する部分は不十分に被覆されるにすぎない。ガス流の速度を $1.4\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$ まで上昇させることによつてこの欠点は、克服することができる。

更に、ガス流の速度で、被覆速度及び被覆工程時間を、付着強さに応じて制御することができる。

最後に、ガス流のより高い速度によつて、反応室中での非金属性分解生成物の滞留時間を減少させることができる。これによつて、該分解生成物が分離される金属表面の触媒作用に基づき好ましくない二次的分解生成物、例えば炭素に分解されることは阻止される。

ガス流の速度が高い場合、物質損失及びキャリアーガスの付加的な予熱を回避するためにガス混合物は循環して導くのが望ましい。

本発明方法の実質的な実施は、一定の規定に拘束されていない。好ましくは、熱分解可能な金属化合物をキャリアーガスによりガス相に変える。このためには、キャリアーガスを $40^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 加熱された金属化合物中又は上へ案内導びく。ポリオレフィンの加熱は、種々の方法で、例えば熱いガス流を用いるか又は誘導加熱によつて行なうことができる。殊に、ポリオレフィンを、例えばプレス成形法、押出成形法、射出成形法又はシートブロー法によつて熱加工する場合にポリオレフィン中に存在する熱を金属化合物の分解のために使用するのが有利であり、したがって付加的な熱供

給は必要がないことが立証された。

適当な被覆装置は、蒸発部と分解部とからなる。分解可能な金属化合物は、キャリアーガス用の導入管を備えた容器中で熱浴を用いて蒸発させる。分解部に到るまで、蒸発装置は絶縁されている。工作物の被覆は、蒸発容器と接続されていて電気炉によつて加熱されるシリンダー中に行なわれる。

次に、本発明方法を若干の実施例によつて詳述する。

例 1

超高分子量ポリエチレン(分子量: > 1000000)からなるベンゾールで洗浄した工作物を、被覆装置中で熱い窒素ガス流中で 170°C に加熱し、その後タングステンヘキサカルボニル(分圧: 1.74ミリバール)を含有する窒素ガス流に曝す。ガス流の速度は、 $4.5\text{cm}/\text{sec}$ である。数時間後、工作物の表面上に薄い透明な薄膜が形成し、この薄膜は被覆時間の増加につれて数時間後に均一で濃黒色の金属被膜を生じる。生成した被膜は、基体上に強固に付着している。

例 2

超高分子量ポリエチレン(分子量: > 1000000)からなる滑らかな表面を有する、ベンゾールで洗浄した工作物を、被覆装置中で熱い窒素ガス流中で 200°C に加熱し、その後タングステンヘキサカルボニル(分圧: 14.1ミリバール)を含有する窒素ガス流に曝す。ガス流の速度は、 $4.5\text{cm}/\text{sec}$ である。1時間後すでに、強固に付着する黒色の金属層が形成する。

例 3

超高分子量ポリエチレン(分子量: > 1000000)からなる粗い表面を有するベンゾールで洗浄した工作物を、被覆装置中で熱い窒素ガス流中で 150°C に加熱し、その後モリブデンヘキサカルボニル(分圧: 14.3ミリバール)を含有する窒素ガス流に曝す。ガス流の速度は、 $4.5\text{cm}/\text{sec}$ である。凹凸をも均一に覆う、モリブデンからなる灰色の金属被膜が形成する。

例 4

粗い表面を有する、ベンゾールで洗浄した工作物を、被覆装置中で熱い窒素ガス流中で 180°C に加熱し、その後モリブデンヘキサカルボニル(分圧: 6.26ミリバール)を含有する窒素ガス流

に曝す。循環して導かれるガス流の速度は、27 cm/sec.である。表面に強固に結合した金属光沢のモリブデン被膜が形成する。

例 5

超高分子量ポリエチレンからなる未処理の工作物を、被覆装置中で窒素ガス流中で約10ミリの圧力下に170°Cに加熱し、その後Cu-2-メチルブチラートを含む窒素ガス流を工作物の上に導く。工作物の表面上に、2時間に、強固に結合する金属銅層が分離する。

例 6

例5に相応して、超高分子量ポリエチレンを、但し分解可能な金属化合物としてコバルト-2-メチルブチラートを使用してコバルトで、被覆する。窒素ガス量は80~100l/hであり、ガス流の速度は4.5cm/sec.であり、被覆時間は1時間である。得られる層は帯褐黒色である。

例 7

押出成形された工作物を、冷却前に被覆装置中でN₂気流中でガス流速27cm/sec.で分解可能な金属化合物としてフェニル銅(I)を使用して銅で被覆する。被覆温度は最初に約130°Cであるが、工作物が冷却するにつれて次第に減少する。

例 8

プレス成形された工作物を、プレス工程に続き室温に冷却される前に、被覆装置中で約130°CでN₂気流中でガス流速81cm/sec.で分解可能な金属化合物としてバナジウムヘキサカルボニルを使用してバナジウムで被覆する。被覆温度は、工作物が冷却するにつれて次第に減少する。10分後、被覆は完結する。表面は、薄く十分に付着した金属被膜で覆われている。

例 9 (比較例)

本実施例は、ポリオレフィンに比して異なる、ガラス上でのモリブデン層の付着強さを示す。このため、1つのガラス円板を、ベンゾールで洗浄

した後、前記実施例と同様に被覆装置中で加熱し、かつモリブデンヘキサカルボニル(分圧: 6.26ミリのバール)を含む窒素ガス流に曝す。循環して導かれるガス流の速度は、27cm/sec.である。生成した金属鏡は、すでに粘着テープを貼付けて引剥がすことによつてガラス表面から除去され得る。

次に、金属化合物を負荷するキャリアーガスの速度が金属層の形成に如何に影響を及ぼすのかについて詳説する。

例 A

超高分子量ポリエチレン(分子量: 1000000)からなる熱間圧縮した工作物を、圧縮の直後に冷却前に被覆装置中で70°Cでモリブデンヘキサカルボニルで飽和されかつ150~220°Cに加熱された窒素ガス流中で被覆する。ガス流の速度は、4.5cm/sec.である。十分に付着するモリブデンからなる灰色の金属被膜が形成される。

例 B

例Aの場合と同様に作業するが、窒素ガス流は130~190°Cに加熱し、ガス流の速度は、1.2m/sec.である。十分に付着するモリブデンからなる金属のような外観を有する被膜が形成される。

例C (比較)

例Aの場合と同様に作業するが、窒素ガス流は160~230°Cに加熱し、ガス流の速度は、0.45cm/sec.である(すなわち、1cm/sec.未満である。)ポリエチレン体上には、金属層は全く形成されない。しかし、装置内に白色がかつた灰色の粉末状物質が見いだされる。

例D (比較)

例Aの場合と同様に作業するが、窒素ガス流は140~180°Cに加熱し、ガス流の速度は、2m/sec.よりも大きい。ポリエチレン体上には、金属層は全く形成されず、専らポリエチレンの僅かな色調の変化が起こる。